



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 41 29 980 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁵:
C 08 L 67/02
C 08 K 5/353
D 01 F 6/92
// C 08 J 5/00,5/18,
H 01 B 3/30

⑳ Aktenzeichen: P 41 29 980.9
㉔ Anmeldetag: 10. 9. 91
㉕ Offenlegungstag: 11. 3. 93

DE 41 29 980 A 1

㉔1 Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

㉔2 Erfinder:
Plitzko, Klaus-Dieter, Dr., 6703 Limburgerhof, DE;
McKee, Graham Edmund, Dr., 6940 Weinheim, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Thermoplastische Formmassen auf der Basis von thermoplastischen Polyester-Elastomeren und Oxazolinen

⑤7 Thermoplastische Formmassen, enthaltend als wesentliche Komponenten
A) 0,1 bis 99,9 Gew.-% eines thermoplastischen Polyester-Elastomeren,
B) 0,1 bis 10 Gew.-% einer Oxazolin-Verbindung
und
C) 0 bis 50 Gew.-% faser- oder teilchenförmige Füllstoffe oder deren Mischungen.

DE 41 29 980 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen, enthaltend als wesentliche Komponenten

- 5 A) 0,1 bis 99,9 Gew.-% eines thermoplastischen Polyester-Elastomeren,
 B) 0,1 bis 10 Gew.-% einer Oxazolin-Verbindung und
 C) 0 bis 50 Gew.-% faser- oder teilchenförmige Füllstoffe oder deren Mischungen.

10 Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung dieser thermoplastischen Formmassen, deren Verwendung zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern sowie die hierbei erhältlichen Fasern, Folien und Formkörper aus den thermoplastischen Formmassen.

Thermoplastische Formmassen auf der Basis von thermoplastischen Polyester-Elastomeren finden aufgrund ihres Eigenschaftsprofils in den verschiedensten Bereichen Verwendung, beispielsweise im Automobilbau und in der Elektrotechnik.

15 Bei der Verarbeitung von thermoplastischen Polyester-Elastomeren bei höheren Temperaturen leidet jedoch das Eigenschaftsniveau, da diese Materialien dann einem thermooxidativen und auch hydrolytischen Abbau unterliegen.

In der US-A 38 35 098 wurde daher der Zusatz von Polycarbodiimiden als Stabilisatoren zu thermoplastischen Polyester-Elastomeren beschrieben. Die aus diesen Materialien hergestellten Formkörper ergaben jedoch nicht 20 das gewünschte mechanische Eigenschaftsprofil bei gleichzeitigem guten Langzeitverhalten in der Wärme oder unter Wassereinfluß.

Die gleichen Nachteile weisen die in der JP-A 57-036-123 beschriebenen Polyesterharze auf, die aus Polyalkylenterephthalaten, Polyesterethern und Cycloiminoethern bestehen.

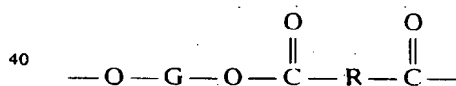
Als Komponente A) enthalten die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen 0,1 bis 99,9 Gew.-%, 25 bevorzugt 10 bis 99,9, insbesondere 30 bis 99,9 Gew.-% eines thermoplastischen Polyester-Elastomeren.

Unter thermoplastischen Polyester-Elastomeren werden dabei segmentierte Copolyetherester verstanden, die langkettige Segmente, die sich in der Regel von Poly(alkylenoxid)glykolen und kurzkettigen Segmenten, die sich von niedermolekularen Diolen und Carbonsäuren ableiten, enthalten.

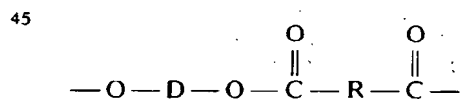
Derartige Produkte sind an sich bekannt und in der Literatur beschrieben. Nur beispielsweise sei hier auf die 30 US-Patente 36 51 014, 37 84 520, 41 85 003 und 41 36 090, sowie auf einige Veröffentlichungen von G. K. Hoeschele (Chimia 28, (9), 544 (1974); Angew. Makromolek. Chemie 58/59, 299—319 (1977) und Pol. Eng. Sci. 848, (1974)) verwiesen.

Auch im Handel sind Produkte unter der Bezeichnung HYTREL® (Du Pont), PELPRENE® (Toyobo Co. Ltd.) und ARNITEL® (Akzo), um nur einige zu nennen, erhältlich.

35 Ganz allgemein setzen sich die erfindungsgemäßen thermoplastischen Polyester-Elastomeren (Copolyetherester) aus langkettigen Segmenten der allgemeinen Formel



und kurzkettigen Segmenten der allgemeinen Formel



50 zusammen, wobei

G einen zweiwertigen Rest, der nach der Entfernung der terminalen Hydroxylgruppen aus einem Poly(alkylenoxid)glykol mit einem Molekulargewicht (Zahlenmittelwert) von vorzugsweise 200 bis 6000, insbesondere 600 bis 4000 entsteht,

55 D einen zweiwertigen Rest, der nach Entfernung der terminalen Hydroxylgruppen aus einem niedermolekularen Diol mit einem Molekulargewicht (Gewichtsmittelwert) von vorzugsweise weniger als 250 entsteht, und

R einen zweiwertigen Rest, der nach Entfernung der Carboxylgruppen aus einer Dicarbonsäure mit einem Molekulargewicht (Gewichtsmittelwert) von vorzugsweise weniger als 300 entsteht,

60 darstellen.

Es versteht sich, daß auch Mischungen von mehreren Poly(alkylenoxid)glykolen, mehreren Diolen oder mehreren Dicarbonsäuren eingesetzt werden können.

Die Poly(alkylenoxid)glykole HO—G—OH haben vorzugsweise einen Schmelzpunkt von weniger als 55°C und ein Kohlenstoff/Sauerstoff-Molverhältnis von vorzugsweise 2 bis 10, insbesondere 2 bis 6.

65 Beispiele für Poly(alkylenoxid)glykole sind Poly(ethylenoxid)glykol, Poly(1,2-propylenoxid)glykol, Poly(1,3-propylenoxid)glykol, Poly(1,2-butylenoxid)glykol, Poly(1,3-butylenoxid)glykol, Poly(1,4-butylenoxid)glykol, Poly(pentamethylen-oxid)glykol, Poly(hexamethylenoxid)glykol, Poly(heptamethylenoxid)glykol, Poly(octamethylenoxid)glykol, Poly(nonamethylenoxid)glykol, sowie statistische oder Blockcopolymere aus ver-

schiedenen der vorstehend genannten Glykole.

Bevorzugt werden Poly(ethylenoxid)glykol, Poly(1,2-propylenoxid)glykol, Poly(1,3-propylenoxid)glykol, Poly(1,2-butylenoxid)glykol und Poly(1,4-butylenoxid)glykol, sowie deren Mischungen. Der Gewichtsanteil der langkettigen Segmente, die sich von den vorstehenden Poly(alkylenoxid)glykolen und Dicarbonsäuren ableiten, liegt im allgemeinen Bereich von 5 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise von 7 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente A).

Als Diöle HO—D—OH kommen ganz allgemein niedermolekulare Diöle mit Molekulargewichten von vorzugsweise weniger als 250 in Betracht. Diese können lineare oder verzweigte, cycloaliphatische oder aromatische Grundstrukturen aufweisen.

Diöle mit 2 bis 15 C-Atomen werden bevorzugt. Beispielsweise seien hier nur 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,2-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 1,6-Hexandiol sowie dessen Isomere, Decamethyldiol, die isomeren Dihydroxycyclohexane, Resorcin, Hydrochinon und die verschiedenen Dihydroxynaphthaline genannt. Von diesen werden besonders aliphatische Diöle mit 2 bis 8, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen bevorzugt (1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol).

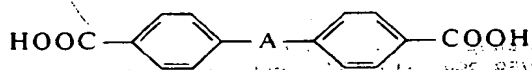
Auch ungesättigte Diöle haben sich in einigen Fällen als geeignet herausgestellt, z. B. But-2-en-1,4-diol, insbesondere in Mischung mit den vorstehend genannten gesättigten Diölen. Beispiele für Copolyetherester aus derartigen Mischungen sind der EP-A 49 823 zu entnehmen.

Schließlich sind als Diöle auch noch Diphenole wie 4,4'-Dihydroxybiphenyl, Di(4-hydroxyphenyl)methan und 2,2'-Di-(4-hydroxyphenyl)propan (häufig auch als Bisphenol A bezeichnet) zu nennen.

Selbstverständlich können anstelle der Diöle auch deren esterbildende Derivate eingesetzt werden; in diesen Fällen kann das Molekulargewicht natürlich je nach Art des Derivats auch mehr als 250 betragen, da der bevorzugte Molekulargewichtsbereich (MG < 250) sich auf die Diöle selbst bezieht.

Die Dicarbonsäuren HOOC—R—COOH haben vorzugsweise Molekulargewichte von weniger als 300, und können aromatisch, aliphatisch oder cycloaliphatisch sein. Die Dicarbonsäuren können auch Substituenten aufweisen, die im Verlauf der Polymerisationsreaktion nicht stören.

Als Beispiele für aromatische Dicarbonsäuren seien Terephthalsäure, Isophthalsäure, substituierte Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel



wobei A eine chemische Bindung, eine Alkylengruppe mit 1 bis 3 C-Atomen, —CO—, —S— oder —SO₂— ist, 1,5-, 2,6- und 2,7-Naphthalindicarbonsäure und deren C₁—C₆-alkylsubstituierten Derivate genannt. Von diesen werden Terephthalsäure, Isophthalsäure, deren Mischungen oder Mischungen aus Tere- oder Isophthalsäure mit anderen Dicarbonsäuren bevorzugt.

Aliphatische Dicarbonsäuren, die eingesetzt werden können, sind beispielsweise Oxalsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Citraconsäure, Sebacinsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Succinsäure, Azelainsäure, um nur einige zu nennen.

Es versteht sich, daß auch Mischungen verschiedener aliphatischer Dicarbonsäuren eingesetzt werden können. Wie im Fall der Diöle können anstelle der Säuren selbst auch deren esterbildende Derivate eingesetzt werden. Dies hat sich in einigen Fällen auch als besonders vorteilhaft herausgestellt.

Wegen weiterer langkettiger Glykole HO—G—OH, kurzketziger Diöle HO—D—OH und Dicarbonsäuren HOOC—R—COOH sei auf die US-A 36 51 014 verwiesen.

Wie bereits vorstehend erwähnt, beträgt der Anteil der langkettigen Segmente im allgemeinen 5 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 7 bis 50 Gew.-% und der Anteil der kurzketzigen Segmente entsprechend 30 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 93 Gew.-%. Der Gewichtsanteil der jeweiligen Segmente beeinflusst unter anderem auch die Härte der Produkte.

Die Dicarbonsäuren in den langkettigen und kurzketzigen Segmenten können dabei gleich oder verschieden sein; ebenso können auch bei der Herstellung der langkettigen bzw. kurzketzigen Segmente Mischungen von Diölen und Dicarbonsäuren eingesetzt werden.

Die vorstehenden Ausführungen zeigen, daß eine Vielzahl verschiedener segmentierter Copolyetherester als Komponente A) eingesetzt werden kann. Von diesen werden Copolyetherester, deren langkettige Einheiten sich von Poly(1,4-alkylenoxid)glykol mit einem Molekulargewicht von 600 bis 2000, Terephthalsäure und 1,4-Butandiol ableiten, bevorzugt.

In einigen Fällen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, einen Teil der Terephthalsäure durch Isophthalsäure, Adipinsäure oder Sebacinsäure oder einen Teil des 1,4-Butandiols durch andere Diöle, z. B. 1,3-Propandiol, 1,5-Pentandiol oder But-2-en-1,4-diol zu ersetzen. Derartige Produkte werden in der US-A 36 51 014 und der EP-A 49 823 beschrieben.

Die hier beschriebenen Copolyetherester können in einfacher Weise durch eine übliche Umesterungsreaktion hergestellt werden, wie in der US-A 36 51 014, US-A 37 84 520 und einem Übersichtsartikel von G. K. Hoeschele (Chimia 28, 544 (1974)) beschrieben. Bei einem bevorzugten Verfahren werden Dicarbonsäuren, beispielsweise der Dimethylester der Terephthalsäure, mit einem langkettigen Diol, beispielsweise Poly(1,4-butylenoxid)glykol mit einem Molekulargewicht von 600 bis 2000 und einem molaren Überschuß eines Diols, beispielsweise 1,4-Butandiol, in Gegenwart eines geeigneten Katalysators auf etwa 150 bis 260°C bei vorzugsweise Umgebungsdruck erhitzt, wobei das durch den Esteraustausch gebildete Methanol abdestilliert. Das Erhitzen wird solange fortgesetzt, bis kein Methanol mehr entsteht. Je nach der Temperatur, dem Katalysator, den Einsatzstoffen, dem Glykolüberschuß und der Ausrüstung kann diese Umsetzung innerhalb weniger Minuten bis zu ein paar

Stunden beendet sein. Nach dieser Verfahrensweise erhält man Vorpolymerisate, sogenannte Prepolymere, mit niedrigem Molekulargewicht, die zu den gewünschten Copolyetherestern mit hohem Molekulargewicht nach dem im folgenden beschriebenen Verfahrensweise umgesetzt werden können.

Die langkettigen Glykole kann man beispielsweise mit einem kurzkettigen Ester-Homopolymer oder -Copolymer mit hohem oder niedrigem Molekulargewicht in Gegenwart eines geeigneten Katalysators umsetzen, bis eine statistische Verteilung vorliegt. Das kurzkettige Ester-Homopolymer oder -Copolymer kann hergestellt werden durch eine Umesterung wie vorstehend beschrieben oder aus den freien Säuren und den Diolacetaten. Das kurzkettige Ester-Copolymere kann alternativ auch durch die direkte Veresterung von geeigneten Säuren, Anhydriden oder Säurechloriden, beispielsweise mit Diolen oder durch andere Verfahrensweisen, wie die Umsetzung der Säuren mit cyclischen Ethern oder Carbonaten erhalten werden. Natürlich kann man dieses Verfahren auch in Gegenwart von langkettigen Glykolen durchführen.

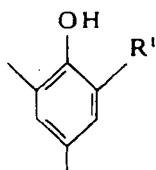
Das entstehende Prepolymere wird dann in einer üblichen Polykondensation durch Abdestillieren des Überschusses an kurzkettigem Diol in ein Polymeres mit hohem Molekulargewicht übergeführt. Ein zusätzlicher Esteraustausch findet während der Polykondensation statt und dient dazu, das Molekulargewicht zu erhöhen und die statistische Verteilung der Anordnung der Copolyetherestereinheiten zu erzielen. Die besten Ergebnisse werden im allgemeinen erzielt, wenn man die Polykondensation bei Drücken von weniger als 1 mm Hg und 220 bis 270°C in weniger als ca. zwei Stunden und in der Gegenwart von Antioxidantien durchführt.

Die am einfachsten zu handhabende Polymerisationsmethode hängt von dem Esteraustausch für die Beendigung der Polymerisationsreaktion ab. Zur Vermeidung von überlangen Verweilzeiten bei hohen Temperaturen mit einem möglichen irreversiblen thermischen Abbau, empfiehlt es sich einen Katalysator für die Umesterungsreaktion zu verwenden. Eine Vielzahl verschiedener Katalysatoren können hier verwendet werden. Bevorzugt werden jedoch organische Titanate, wie Tetrabutylorthotitanat oder Tetraisopropyltitanat, allein oder in Kombination mit Calcium- oder Magnesiumacetaten. Komplexe Titanate, wie z. B. $Mg[HTi(OR)_6]_2$, die sich von Alkali oder Erdalkalialkoxiden und Titanestern ableiten, sind auch sehr wirksam. Anorganische Titanate, wie Lanthan-titanat oder Calciumacetat/Antimontrioxid-Mischungen und Lithium- und Magnesiumalkoxide stehen repräsentativ für andere Katalysatoren, die benutzt werden können.

Umesterungspolymerisationen werden gewöhnlich in der Schmelze ohne Zusatz eines Lösungsmittels durchgeführt, jedoch können inerte Lösungsmittel verwendet werden, um die Entfernung der flüchtigen Bestandteile aus der Masse bei niedrigen Temperaturen zu erleichtern. Diese Verfahrensweise ist besonders wertvoll während der Herstellung von Prepolymeren, beispielsweise durch direkte Veresterung. Gewisse niedrigmolekulare Dirole, beispielsweise Butandiol in Terphenyl, können jedoch leicht während der Polymerisation durch azeotrope Destillation entfernt werden. Andere spezielle Polymerisationstechniken, z. B. Dünnschichtpolymerisationen, können für die Herstellung von speziellen Polymeren dienlich sein. Die Herstellung der Copolyetherester, d. h. jeden Abschnitt der Polymerisation, kann man sowohl kontinuierlich (s. dazu auch DE-A 38 20 362) als auch diskontinuierlich durchführen. Die Polykondensation des Präpolymeren kann auch in der festen Phase durchgeführt werden, indem man das feinteilige feste Präpolymere im Vakuum von freigegebenen niedermolekularen Diolen erhitzt. Diese Methode hat den Vorteil, daß ein Abbau verhindert wird, weil man bei Temperaturen unterhalb des Erweichungspunktes des Prepolymeren arbeiten muß. Der Nachteil dieser Methode ist der relativ große Zeitaufwand, um einen vorgegebenen Polymerisationsgrad zu erreichen.

Die meisten Copolyetheresterezusammensetzungen enthalten 0,05 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 3 Gew.-% (bezogen auf den Copolyetherester) eines Antioxidationsmittels, vorzugsweise sterisch gehinderte Phenole und Arylamine, wie in der US-A 41 36 090 und US-A 41 85 003 sowie in einem Artikel von G. K. Hoeschele (Angew. Makromolek. Chemie 58/59, 299—319 (1977)) beschrieben.

Antioxidationsmittel auf der Basis von sterisch gehinderten Phenolen weisen im allgemeinen einen oder mehrere Reste der allgemeinen Formel



auf, wobei R^1 eine sekundäre oder ganz bevorzugt eine tertiäre Alkylgruppe bedeutet. Beispiele für gehinderte Phenol-Antioxidationsmittel sind:

Einwertige Phenole, wie 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, butyliertes p-Phenyl-phenol und 2-(α -Methyl-cyclohexyl)-4,6-dimethylphenol;

Bisphenole, wie 2,2'-Methylen-bis-(6-tert.-butyl-4-methyl-phenol), 4,4'-Methylen-bis-(6-tert.-butyl-2-methylphenol), 4,4'-Butylen-bis-(6-tert.-butyl-3-methylphenol), 4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert.-butylphenol), 4,4'-Thio-bis-(6-tert.-butyl-2-methylphenol) und 2,2'-Thio-bis-(4-methyl-6-tert.-butylphenol);

Trisphenole, wie 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy-hydrochinamoyl)-hexahydro-s-triazin, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy-benzyl)-benzol und Tri-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy-phenyl)-phosphit.

Von den phenolischen Antioxidantien wird das 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy-benzyl)-benzol (Irganox® 1330 von Ciba Geigy) besonders bevorzugt.

Zu beispielhaften Arylamin-Antioxidantien gehören:

Diarylamine, wie Phenyl-naphthylamin, octyliertes Diphenylamin, 4,4'-Dimethoxydiphenylamin, 4,4'-Bis-(α,α' -Methylbenzyl)-diphenylamin (Vulkanox DDA® von Bayer), 4,4'-Bis-(α,α' -Dimethylbenzyl)-diphenylamin (Naugard 445® von Uniroyal) und Isopropoxydiphenylamin;
p-Phenylendiamin-Derivate, wie N,N'-Bis-1-methylheptyl-p-phenylendiamin, N,N'-Di- β -naphthyl-p-phenylendiamin, N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin, N-Cyclohexyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin und N-sek.-Butyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin;

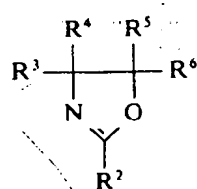
Ketaldehydamin-Kondensate, wie polymerisiertes 1,2-Dihydro-2,2,4-trimethylchinolin, 6-Ethoxy-1,2-dihydro-2,2,4-trimethylchinolin, Diphenylamin-Aceton-Kondensationsprodukte, N-Phenyl- β -naphthyl-amin-Aceton-Kondensationsprodukte, Butyraldehyd-Anilin-Kondensationsprodukte und Aldol- α -naphthylamin.

Von den Arylamin-Antioxidantien werden das 4,4'-Bis-(α,α' -Methylbenzyl)diphenylamin (Vulkanox DDA® von Bayer) und das 4,4'-Bis-(α,α' -Dimethylbenzyl)diphenylamin (Naugard 445® von Uniroyal) besonders bevorzugt.

Die besonders bevorzugten Copolyetherester-Zusammensetzungen erhalten 0,2 bis 3 Gew.-% an Antioxidans, vorzugsweise 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-benzyl)-benzol (Irganox® 1330 von Ciba Geigy) und/oder 4,4'-Bis-(α,α' -Methylbenzyl)diphenylamin (Vulkanox DDA® von Bayer) oder 4,4'-Bis-(α,α' -Dimethylbenzyl)-diphenylamin (Naugard 445® von Uniroyal).

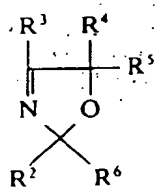
Als Komponente B) enthalten die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% und insbesondere 0,1 bis 2 Gew.-% einer Oxazolin-Verbindung.

Der Begriff Oxazolin-Verbindung umfaßt die drei tautomeren Formen der Monooxazoline



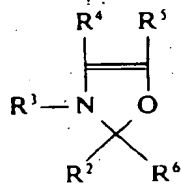
(I)

2-Oxazoline



(II)

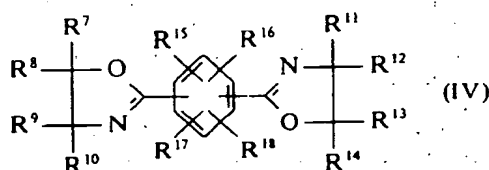
3-Oxazoline



(III)

4-Oxazoline

sowie Bisoxazoline der allgemeinen Formel IV



(IV)

in denen die Substituenten R² bis R⁶ folgende Bedeutung haben können:

Wasserstoffatome, Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Hydroxyalkyl-, Hydroxyaryl-, Alkoxyalkyl-, Alkoxyaryl-, Alkylester-, Arylester-, Acyloxyalkyl-, Acyloxyaryl-, Halogenalkyl-, Halogenaryl-, Nitroalkyl-, Nitroaryl-, Benzamidoalkyl-, Benzamidoaryl-, Hydroxyaminocarbonyl-, Perhaloalkyl-, Perhaloaryl-, Halogen-, Amino-, Vinyl- oder Mercapto-gruppen, wobei die Alkylreste jeweils 1 bis 22 C-Atome aufweisen, die Alkenylreste 2 bis 22 C-Atome und die Arylreste 6 bis 14 C-Atome.

Mischungen verschiedener Oxazoline können auch als Komponente B) eingesetzt werden. Bei den Monooxazolinolen sind 2-Oxazoline bevorzugt, insbesondere solche, in denen

R² für Alkyl-, Alkenyl-, Hydroxyalkyl-;

R³, R⁴ für Alkyl-, Hydroxyalkyl-, Alkoxyalkyl-; und

R⁵, R⁶ für Wasserstoffatome, Alkyl- und Hydroxyalkylgruppen

stehen, wobei die Alkylreste bevorzugt 1 bis 18 C-Atome aufweisen und die Alkylreste 2 bis 18 C-Atome.

Von den Bisoxazolinolen der allgemeinen Formel IV sind insbesondere diejenigen zu nennen, die symmetrisch aufgebaut sind (d. h. R⁷ = R¹¹, R⁸ = R¹², R⁹ = R¹³ und R¹⁰ = R¹⁴) und in meta- oder para-Stellung zum aromatischen Ring stehen. Insbesondere sind 2,2'-p-Phenyl-bis(4,4'-dimethyl-2-oxazolin), 2,2'-p-Phenyl-bis(4-phenyl-2-oxazolin), 2,2'-m-Phenyl-bis(2-oxazolin), 2,2'-m-Phenyl-bis(4-methyl-2-oxazolin), 2,2'-m-Phenyl-bis(4,4'-dimethyl-2-oxazolin) und 2,2'-m-Phenyl-bis(4-phenyl-2-oxazolin) zu nennen, sowie die besonders bevorzugten 2,2'-p-Phenyl-bis(2-oxazolin) und 2,2'-m-Phenyl-bis(2-oxazolin).

Diese Oxazolin-Verbindungen sowie Verfahren zu ihrer Herstellung sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in dem Artikel von J. A. Frump in Chem. Rev. 71, S. 483—505 (1971) beschrieben.

Als Komponente C) können die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen übliche Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel wie Stabilisatoren, Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärmezersetzung und Zerset-

zung durch ultraviolettes Licht, Gleit- und Entformungsmittel, Färbemittel wie Farbstoffe und Pigmente, faser- und pulverförmige Füll- und Verstärkungsmittel, Keimbildungsmittel, Weichmacher usw. enthalten, deren Anteil in der Regel nicht mehr als 50 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Copolyetherester beträgt.

Die Stabilisatoren können den Copolyetherestern in jedem Stadium der Herstellung zugesetzt werden. Sie werden jedoch vorzugsweise möglichst früh zugegeben, um ihre spezielle Wirkung zu entfalten. Unter die Stabilisatoren können auch die bereits erwähnten Antioxidantien der Klasse der sterisch gehinderten Phenole und der Arylamine fallen. Der Anteil der Stabilisatoren beträgt im allgemeinen nicht mehr als 5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 3 Gew.-%.

Als UV-Stabilisatoren, die im allgemeinen in Mengen bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf den Copolyetherester, verwendet werden, seien verschiedene substituierte Benzo-triazole, Benzophenone, Resorcine und Salicylate, sterisch gehinderte Amine und z. B. organische Nickelverbindungen genannt.

Gleit- und Entformungsmittel werden in der Regel in Mengen von max. 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmasse, zugesetzt. Beispiele hierfür sind Stearinsäure, Stearinalkohol und Stearinsäureamide.

Weiterhin können organische Farbstoffe wie Nigrosin, Pigmente wie Titandioxid, Phthalocyanine, Ultramarinblau und Ruß als Farbstoffe zugesetzt werden, sowie faser- und pulverförmige Füllstoffe und Verstärkungsmittel. Beispiel für letztere sind Kohlenstoffasern, Glasfasern, amorphe Kieselsäure, Calciumsilicat, Aluminiumsilicat, Magnesiumcarbonat, Kaolin, Kreide, gepulverter Quarz, Glimmer und Feldspat. Bevorzugt für den Einsatz bei nichtverfärbenden Zusammensetzungen werden weiße oder hellgefärbte Füllstoffe. Der Anteil derartiger Füll- und Farbstoffe beträgt im allgemeinen bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmassen.

Als Keimbildungsmittel können z. B. Talkum, Calciumfluorid, Natriumphenylphosphinat, Aluminiumoxid und feinteiliges Polytetrafluoroethylen eingesetzt werden.

Als Beispiele für Weichmacher seien Phthalsäuredibenzylester, Phthalsäuredibenzylester, Phthalsäurebutylbenzylester, Kohlenwasserstofföle, N-(n-Butyl)benzosulfonamid und o- und p-Tolyethylsulfonamid genannt.

Als weitere Zusatzstoffe können alle für Polyester bekannten Flammenschutzmittel zugegeben werden, insbesondere solche auf Basis von Phosphorverbindungen bzw. roter Phosphor selbst.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen ist an sich nicht kritisch.

So kann ggf. das vorhandene Antioxidans zu jedem Zeitpunkt während der Herstellung des Copolyetheresters oder nach dessen Herstellung hinzugefügt werden. Vorzugsweise soll während der Polykondensationsschritte der Reaktion ein Antioxidans in einer Menge von mindestens 0,1 Gew.-%, bezogen auf die geschätzte Gewichts- ausbeute an Copolyetherester-Produkt, vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 3 Gew.-%, vorliegen. Vorzugsweise liegt ein zweckentsprechendes Antioxidans auch an jeglichem Punkt des Prozesses vor, an welchem das Poly(alkylenoxid)glykol erhöhten Temperaturen, z. B. von über etwa 100°C, ausgesetzt ist. Das Antioxidans kann, von seinem Schmelzpunkt abhängig, als Feststoff, als flüssige Schmelze oder als Lösung oder Dispersion einem oder mehreren der Reaktionsteilnehmer zugesetzt werden. Beim diskontinuierlichen Arbeiten ist es bequem als Feststoff oder als Lösung oder Dispersion in dem Diol oder dem Poly(alkylenoxid)glykol zum Zeitpunkt der Reaktorbeschickung zusetzbar. Beim kontinuierlichen Arbeiten ist sein Zusatz als Lösung oder Dispersion in dem in das Verfahren eintretenden Diol und/oder Glykol besonders bequem. Naturgemäß kann man das Antioxidans aber auch in späteren Stufen des Verfahrens und selbst nach beendeter Herstellung des Copolyetheresters zusetzen. Ein Zusatz der gesamten Menge an Antioxidans, die in dem End-Copolyetherester gewünscht wird, während dessen Herstellung, ist besonders bequem, aber man kann auch zusätzliche Anteile an Antioxidans zu dem End-Copolyetherester durch Schmelzmischen zusetzen.

Während der Herstellung des Copolyetheresters verhindert das Antioxidans den oxidativen Abbau der Reaktionsteilnehmer (z. B. durch eindringende Luft) und des in seiner Bildung befindlichen Polymeren. Die bevorzugten Antioxidantien ergeben keine Störung der Umesterung oder Wechselwirkung mit Umesterungskatalysatoren. Man erhält durch die Verminderung bzw. Verhinderung des oxidativen Abbaus ein gleichmäßigeres Produkt höherer Güte, was zum einen in einer verbesserten inhärenten Viskosität und zum anderen in einer verbesserten Farbe zum Ausdruck kommt.

Wie das Antioxidans können auch die Komponenten B) und ggf. C) zu jedem Zeitpunkt während der Herstellung des Copolyetheresters zugesetzt werden oder zu dem Zeitpunkt, zu dem das geschmolzene Copolymer aus der Endstufe der Polykondensation entnommen wird oder später in einer gesonderten Stufe, in welcher der Copolyetherester wieder geschmolzen wird.

Man kann auch einen Teil der Oxazolin-Verbindung sofort zusetzen, darauf die Bestellung des Copolyetheresters durchführen und den Rest später in einer gesonderten Schmelzmischung hinzufügen.

Die zum Erweichen oder Schmelzen des Copolyetheresters benötigte Temperatur hängt von dem jeweiligen Copolyetherester ab, liegt aber im allgemeinen im Bereich von 140 bis 280°C.

In jedem Fall hat es sich als günstig erwiesen, wenn während der Umsetzung die Reaktionsmischungen gerührt werden. Die Herstellung der erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen kann in den hierfür üblichen Reaktoren stattfinden, z. B. in beheizten Kautschukmahlwerken, Innenmischern oder Extrudern mit Einzel- oder Doppelschnecke.

Ein bevorzugtes Verfahren besteht darin, daß man die, die Komponente A) bildenden Monomeren, ggf. das Antioxidationsmittel, die Komponente B) und ggf. C) bei Temperaturen von 200 bis 270°C unter iniger Vermischung umsetzt. In der Regel arbeitet man bei Drücken von 1 bis 1013 mbar und polymerisiert 0,5 bis 5 Stunden.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen zeichnen sich durch ein insgesamt ausgewogenes Eigenschaftsspektrum aus, insbesondere durch gute Wärme- und Hydrolysestabilität.

Beispiele

Es wurden folgende Komponenten eingesetzt:

Komponente A

Ein Copolyetherester, hergestellt aus Dimethylterephthalat (DMT), Poly(tetramethylenoxid)glykol mit einem mittleren Molekulargewicht (Zahlenmittelwert) von 1000 (PTHF), 1,4-Butandiol (BD) und Tetrabutylorhotinat.

Antioxidationsmittel AO

AO1 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy-benzyl)-benzol (Irganox® 1330 von Ciba Geigy)
 AO2 4,4'-Bis-(α,α' -Methylbenzyl)-diphenylamin (Vulkanox® DDA von Bayer)
 AO3 4,4'-Bis-(α,α' -Dimethylbenzyl)-diphenylamin (Naugard® 445 von Uniroyal)

Komponenten B

B1 4-Ethyl-2-(8-heptadecenyl)-4-hydroxymethyl-2-oxazolin (Alkaterge®-E von Angus Chemical Company, Northbrook)
 B2 2-(Heptadecenyl)-4-hydroxymethyl-2-oxazolin (Alkaterge®-T von Angus Chemical Company, Northbrook)
 B3 2,2'-[(2-heptadecyl-4(5H)-oxazolylidene)bis(methylenoxy-2,1-ethandiyloxy)]bis-ethanol (Alkaterge®-T-IV von Angus Chemical Company, Northbrook)
 B4 2,2'-(1,3-Phenyl)-bis-(2-oxazolin) (1,3-PBO® von Takeda Chemical Industries, Ltd., Osaka)
 B5 2,2'-(1,4-Phenyl)-bis-(2-oxazolin) (1,4-PBO® von Takeda Chemical Industries, Ltd., Osaka).

Beispiele 1 bis 21

Herstellung der thermoplastischen Formmassen

Die, die Komponente A) bildenden Monomere, ggf. die jeweiligen Antioxidationsmittel AO und die jeweiligen Komponenten B) wurden in einen Reaktor, der mit einem durch Öl beheizten Mantel, einem Rührer, der der inneren Krümmung des Reaktors angepaßt war und einen so gering wie möglichen Abstand zur Reaktorwand aufwies, einer Vakuumanlage, einer Stickstoffversorgung und den üblichen Meß- und Regeleinrichtungen ausgerüstet war, eingebracht. Die Umsetzung erfolgte innerhalb von 90 Minuten bei einem Druck von 1 bar und bei einer Temperatur, die am Ende dieser Umsetzung bei 220°C lag, wobei entstehendes Methanol aus dem Reaktionsgemisch entfernt wurde. Anschließend wurde die Temperatur auf 250°C erhöht, der Druck innerhalb von 30 Minuten auf kleiner 1 mbar abgesenkt und 2 Stunden lang polymerisiert. Hierbei wurde überschüssiges 1,4-Butandiol entfernt. Man erhielt eine viskose Schmelze, die durch eine Düse in Wasser extrudiert, dann granuliert und getrocknet wurde.

Vergleichsbeispiele V1 bis V7

Vergleichsbeispiel V1

Es wurde wie in den Beispielen 1 bis 21 gearbeitet, jedoch ohne den Zusatz eines Antioxidationsmittels AO und ohne den Zusatz einer Komponente B).

Vergleichsbeispiele V2 bis V7

Es wurde wie in den Beispielen 1 bis 21 gearbeitet, jedoch ohne den Zusatz einer Komponente B), dafür wurde in den Vergleichsbeispielen V2, V4 und V7 als Stabilisator S ein aromatisches Polycarbodiimid (Stabaxol®P von Bayer) zugegeben.

Die relativen Viskositäten V_{rel} der Polymeren wurden bei 25°C an Lösungen aus Phenol/Chlorbenzol (50 : 50 Gew.-Teile) mit einer Polymerkonzentration von 0,005 g/cm³ analog zu DIN 53 726 bestimmt.

Die Carboxylzahl COOH [meq/kg] wurde nach einer potentiographischen Methode analog zu Polyethylenterephthalat bestimmt.

Die Bestimmung der Dichte [g/cm³] erfolgte nach DIN 53 479, die der Shore-D-Härte nach DIN 53 505 und die des Schmelzindex MFI (Melt Flow Index) [g/10 min] bei 230°C und 2,16 kg Belastung nach DIN 53 735. Nach der DIN 53 455 wurden die Zugfestigkeit σ_B [N/mm²], die Zugdehnung ϵ_B [%], die Zugfestigkeit bei 100% Dehnung σ_{B100} [N/mm²], die Zugfestigkeit bei 300% Dehnung σ_{B300} [N/mm²], die Streckspannung σ_S [N/mm²] und die Streckdehnung ϵ_S [%] bestimmt.

Die Bestimmung des E-Moduls [N/mm²] erfolgte nach DIN 53 457.

Die Kerbschlagzähigkeit a_K [kJ/m²]/[% Bruch] bei +23°C und -40°C wurden nach DIN 53 453, der Plastechontest WF_{max} [NM]/ W_{ges} [Nm] bei +23°C und -40°C nach DIN 53 443 bestimmt.

Die Bestimmung der Vicat-Temperaturen A (bei 9,81 N) und B (bei 49,05 N) erfolgten nach DIN 53 460.

Die Wärme- und Hydrolyselagerungsversuche wurden an den in der DIN 53 455 beschriebenen Prüfkörpern durchgeführt.

Der Viskositätsabbau wird als prozentuale Abnahme der relativen Viskosität durch die Wärmelagerung bzw. Hydrolyse gegeben.

Über die Zusammensetzungen und Eigenschaften geben die folgenden Tabellen Aufschluß.

Tabelle 1

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7
10 Zusammensetzung:							
DMT [Gew.-Teile]	61,4	61,4	61,4	61,5	61,1	43,0	62,0
PTHF [Gew.-Teile]	31,7	31,7	31,7	31,8	31,6	54,6	32,1
BD [Gew.-Teile]	33,3	33,3	33,3	33,4	33,1	19,6	33,6
TBOT [Gew.-Teile]	0,06	0,06	0,06	0,07	0,06	0,09	0,07
15 \triangle Komponente A) [Gew.-%]	98,5	98,5	98,5	98,8	98,0	98,5	99,5
AO1 [Gew.-%]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	—
AO2 [Gew.-%]	0,5	0,5	0,5	—	—	0,5	—
AO3 [Gew.-%]	—	—	—	0,5	0,5	—	—
20 B1 [Gew.-%]	0,5	—	—	—	—	—	—
B2 [Gew.-%]	—	0,5	—	—	—	—	—
B3 [Gew.-%]	—	—	0,5	0,2	1,0	—	—
B4 [Gew.-%]	—	—	—	—	—	0,5	0,5
B5 [Gew.-%]	—	—	—	—	—	—	—
25 S [Gew.-%]	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle 1 (Fortsetzung)

	Beispiel 8	Beispiel 9	Beispiel 10	Beispiel 11	Beispiel 12	Beispiel 13	Beispiel 14
30 Zusammensetzung:							
DMT [Gew.-Teile]	61,7	61,7	61,4	61,7	61,7	61,7	61,7
35 PTHF [Gew.-Teile]	31,9	31,9	31,7	31,9	31,9	31,9	31,9
BD [Gew.-Teile]	33,5	33,5	33,3	33,5	33,5	33,5	33,5
TBOT [Gew.-Teile]	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
\triangle Komponente A) [Gew.-%]	99,0	99,0	98,5	99,0	99,0	99,0	99,0
40 AO1 [Gew.-%]	—	—	1,0	0,5	—	—	0,3
AO2 [Gew.-%]	—	—	—	—	0,5	—	0,5
AO3 [Gew.-%]	—	—	—	—	—	0,5	—
B1 [Gew.-%]	—	—	—	—	—	—	—
B2 [Gew.-%]	—	—	—	—	—	—	—
45 B3 [Gew.-%]	—	—	—	—	—	—	—
B4 [Gew.-%]	1,0	—	0,5	—	0,5	—	—
B5 [Gew.-%]	—	1,0	—	0,5	—	0,5	0,2
50 S [Gew.-%]	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle 1 (Fortsetzung)

	Beispiel 15	Beispiel 16	Beispiel 17	Beispiel 18	Beispiel 19	Beispiel 20	Beispiel 21
Zusammensetzung:							
DMT[Gew.-Teile]	61,7	61,4	61,4	61,1	61,1	60,5	60,5
PTHF[Gew.-Teile]	31,9	31,7	31,7	31,6	31,6	31,3	31,3
BD[Gew.-Teile]	33,5	33,3	33,3	33,1	33,1	32,8	32,8
TBOT[Gew.-Teile]	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
≙ Komponente A)	99,0	98,5	98,5	98,0	98,0	97,0	97,0
[Gew.-%]							
AO1[Gew.-%]	0,3	0,5	0,5	0,5	0,5	1,0	1,0
AO2[Gew.-%]	—	—	—	0,5	—	—	1,0
AO3[Gew.-%]	0,5	0,5	0,5	—	0,5	1,0	—
B1[Gew.-%]	—	—	—	—	—	—	—
B2[Gew.-%]	—	—	—	—	—	—	—
B3[Gew.-%]	—	—	—	—	—	—	—
B4[Gew.-%]	—	0,5	—	1,0	—	1,0	1,0
B5[Gew.-%]	0,2	—	0,5	—	1,0	—	—
S[Gew.-%]	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle 1 (Fortsetzung)

	Vergleichs- beispiel V1	Vergleichs- beispiel V2	Vergleichs- beispiel V3	Vergleichs- beispiel V4	Vergleichs- beispiel V5	Vergleichs- beispiel V6	Vergleichs- beispiel V7
Zusammensetzung:							
DMT[Gew.-Teile]	62,3	61,7	43,0	43,0	61,7	61,7	61,7
PTHF[Gew.-Teile]	32,2	31,9	54,6	54,6	31,9	31,9	31,9
BD[Gew.-Teile]	33,8	33,5	19,6	19,6	33,5	33,5	33,5
TBOT[Gew.-Teile]	0,07	0,06	0,09	0,09	0,06	0,06	0,06
≙ Komponente A)	100,0	99,0	99,0	99,0	99,0	99,0	99,0
[Gew.-%]							
AO1[Gew.-%]	—	0,3	0,5	0,3	1,0	0,5	0,5
AO2[Gew.-%]	—	0,5	0,5	0,5	—	0,5	—
AO3[Gew.-%]	—	—	—	—	—	—	0,5
B1[Gew.-%]	—	—	—	—	—	—	—
B2[Gew.-%]	—	—	—	—	—	—	—
B3[Gew.-%]	—	—	—	—	—	—	—
B4[Gew.-%]	—	—	—	—	—	—	—
B5[Gew.-%]	—	—	—	—	—	—	—
S[Gew.-%]	—	0,2	—	0,2	—	—	—

Tabelle 2

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7
V _{rel}	1,99	1,95	1,94	1,98	1,88	2,32	2,01
COOH[meq/kg]	49	22	31	25	15	30	45
Dichte[g/cm ³]	1,16	1,17	1,17	1,17	1,17	1,12	1,17
Shore D Härte	58	58	58	58	58	40	59
MFI[g/10 min]	21	14	21	18	30	21	19
σ _B [N/mm ²]	31	30	32	32	30	16	33
ε _B [%]	> 500	> 500	> 500	> 500	> 500	> 500	> 500
σ _{B100} [N/mm ²]	15	16	15	16	16	9	15
σ _{B300} [N/mm ²]	21	24	21	23	21	12	22
σ _s [N/mm ²]	15	—	15	8	16	8	16
ε _s [%]	26	—	25	13	25	47	25
E-Modul[N/mm ²]	193	195	202	230	230	—	189

Tabelle 2 (Fortsetzung)

	Beispiel 8	Beispiel 9	Beispiel 10	Beispiel 11	Beispiel 12	Beispiel 13	Beispiel 14
5							
V_{rel}	2,03	2,15	1,95	2,08	2,08	2,04	2,02
COOH [meq/kg]	26	25	9	19	40	21	44
Dichte [g/cm ³]	1,18	1,17	1,19	1,18	1,16	1,17	1,16
Shore D Härte	59	59	58	58	58	58	58
10 MFI [g/10 min]	19	47	19	16	14	19	16
σ_B [N/mm ²]	34	30	31	32	33	31	34
ϵ_B [%]	> 500	> 500	> 500	> 500	> 500	> 500	> 500
σ_{B100} [N/mm ²]	16	15	14	15	16	14	16
σ_{B300} [N/mm ²]	23	21	21	21	22	21	22
15 σ_s [N/mm ²]	16	16	14	15	16	15	16
ϵ_s [%]	26	24	26	25	26	24	27
E-Modul [N/mm ²]	180	248	159	217	200	211	180

Tabelle 2 (Fortsetzung)

	Beispiel 15	Beispiel 16	Beispiel 17	Beispiel 18	Beispiel 19	Beispiel 20	Beispiel 21
25							
V_{rel}	2,12	2,00	2,07	2,05	2,00	2,01	2,01
COOH [meq/kg]	24	19	26	30	15	18	23
Dichte [g/cm ³]	1,17	1,17	1,17	1,17	1,17	1,17	1,17
Shore D Härte	59	59	59	58	58	59	58
MFI [g/10 min]	18	23	15	12	18	17	12
30 σ_B [N/mm ²]	32	32	31	33	31	30	31
ϵ_B [%]	> 500	> 500	> 500	> 500	> 500	> 500	> 500
σ_{B100} [N/mm ²]	15	15	15	14	15	15	15
σ_{B300} [N/mm ²]	21	22	21	21	21	21	22
35 σ_s [N/mm ²]	15	16	15	14	15	15	15
ϵ_s [%]	26	26	25	24	26	25	26
E-Modul [N/mm ²]	203	203	207	189	212	197	195

Tabelle 2 (Fortsetzung)

	Vergleichs- beispiel V1	Vergleichs- beispiel V2	Vergleichs- beispiel V3	Vergleichs- beispiel V4	Vergleichs- beispiel V5	Vergleichs- beispiel V6	Vergleichs- beispiel V7
45							
V_{rel}	1,94	1,97	2,32	2,32	2,00	1,98	2,00
COOH [meq/kg]	41	36	46	33	26	38	38
Dichte [g/cm ³]	1,19	1,17	1,14	1,11	1,18	1,17	1,17
Shore D Härte	59	58	40	40	59	58	58
MFI [g/10 min]	76	20	29	25	21	21	14
50 σ_B [N/mm ²]	25	28	13	12	28	28	28
ϵ_B [%]	> 500	> 500	> 500	> 500	480	> 500	> 500
σ_{B100} [N/mm ²]	15	14	7	7	15	15	15
σ_{B300} [N/mm ²]	17	18	—	9	22	21	21
55 σ_s [N/mm ²]	16	18	6	—	15	15	15
ϵ_s [%]	23	20	26	—	25	22	22
E-Modul [N/mm ²]	250	197	—	—	196	214	205

Tabelle 3

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7	
a_k [k]/m ² [% Bruch] bei +23°C	0/0	—	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	5
a_k [k]/m ² [% Bruch] bei -40°C	22/50	—	9/17	0/0	—	0/0	0/0	
Plastechontest WF _{max} [Nm]/W _{ges} [Nm] bei +23°C	12/25	12/20	13/23	16/32	13/24	8/11	—	10
Plastechontest WF _{max} [Nm]/W _{ges} [Nm] bei -40°C	26/52	24/44	23/38	23/40	16/30	17/27	—	
Vicat-Temperatur A (9,81 N)[°C]	181	—	182	185	—	113	185	15
Vicat-Temperatur B (49,05 N)[°C]	80	—	82	79	—	**	86	
** nicht meßbar.								20

Tabelle 3 (Fortsetzung)

	Beispiel 8	Beispiel 9	Beispiel 10	Beispiel 11	Beispiel 12	Beispiel 13	Beispiel 14	
a_k [k]/m ² [% Bruch] bei +23°C	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	25
a_k [k]/m ² [% Bruch] bei -40°C	0/0	20/90	25/70	0/0	—	0/0	0/0	30
Plastechontest WF _{max} [Nm]/W _{ges} [Nm] bei +23°C	17/29	10/21	—	11/22	—	11/24	14/26	
Plastechontest WF _{max} [Nm]/W _{ges} [Nm] bei -40°C	29/61	20/36	—	19/35	—	21/38	22/48	35
Vicat-Temperatur A (9,81 N)[°C]	185	187	185	187	187	—	—	
Vicat-Temperatur B (49,05 N)[°C]	84	98	87	86	82	—	—	40

Tabelle 3 (Fortsetzung)

	Beispiel 15	Beispiel 16	Beispiel 17	Beispiel 18	Beispiel 19	Beispiel 20	Beispiel 21	
a_k [k]/m ² [% Bruch] bei +23°C	0/0	0/0	0/0	—	0/0	0/0	0/0	50
a_k [k]/m ² [% Bruch] bei -40°C	—	—	0/0	—	0/0	—	—	
Plastechontest WF _{max} [Nm]/W _{ges} [Nm] bei +23°C	10/21	12/23	11/25	—	11/24	—	—	55
Plastechontest WF _{max} [Nm]/W _{ges} [Nm] bei -40°C	20/37	22/41	20/37	—	20/38	—	—	
Vicat-Temperatur A (9,81 N)[°C]	—	—	186	185	186	—	—	60
Vicat-Temperatur B (49,05 N)[°C]	—	—	83	75	85	—	—	

Tabelle 3 (Fortsetzung)

[illegible]

** nicht meßbar.

Tabelle 4

		Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7
30	Viskositätsabbau nach 14tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [%]	21	20	17	—	15	11	18
35	COOH nach 14tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [meq/kg]	69	55	41	—	35	31	67
40	Shore D Härte nach 14tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C	57	58	60	—	59	38	57
45	σ_B nach 14tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [N/mm ²]	26	25	28	—	25	13	27
50	ε_B nach 14tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [%]	500	400	500	—	400	500	477

Tabelle 4 (Fortsetzung)

	Beispiel 8	Beispiel 9	Beispiel 10	Beispiel 11	Beispiel 12	Beispiel 13	Beispiel 14	
Viskositätsabbau nach 14tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [%]	18	20	11	21	20	19	18	5
COOH nach 14tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [meq/kg]	52	70	26	57	79	55	74	10
Shore D Härte nach 14tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C	59	59	58	59	59	58	59	15
σ_B nach 14tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [N/mm ²]	29	26	30	26	28	27	29	20
ϵ_B nach 14tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [%]	430	411	500	465	465	467	490	25
								30

Tabelle 4 (Fortsetzung)

	Beispiel 15	Beispiel 16	Beispiel 17	Beispiel 18	Beispiel 19	Beispiel 20	Beispiel 21	
Viskositätsabbau nach 14tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [%]	23	18	20	18	17	14	15	35
COOH nach 14tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [meq/kg]	46	43	57	41	45	38	43	40
Shore D Härte nach 14tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C	58	60	58	61	58	59	58	45
σ_B nach 14tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [N/mm ²]	25	24	25	28	27	28	27	50
ϵ_B nach 14tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [%]	417	403	462	500	430	500	500	55
								60

Tabelle 4 (Fortsetzung)

	Vergleichs- beispiel V1	Vergleichs- beispiel V2	Vergleichs- beispiel V3	Vergleichs- beispiel V4	Vergleichs- beispiel V5	Vergleichs- beispiel V6	Vergleichs- beispiel V7
5							
	27	21	—	—	24	24	22
10							
	80 (pH 4)	75	—	—	70	69	70
15							
	59	60	—	—	59	60	59
20							
	18	21	—	—	23	23	22
25							
	25	400	—	—	380	445	378
30							

Tabelle 5

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7
35							
	22	21	22	—	20	17	26
40							
	77	69	51	—	45	44	79
45							
	58	58	60	—	59	38	57
50							
	18	24	25	—	21	12	20
55							
	30	380	440	—	300	500	100
60							

65

DE 41 29 980 A1

Tabelle 5 (Fortsetzung)

	Beispiel 8	Beispiel 9	Beispiel 10	Beispiel 11	Beispiel 12	Beispiel 13	Beispiel 14	
Viskositätsabbau nach 18tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [%]	25	23	11	27	26	25	25	5
COOH nach 18tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [meq/kg]	70	74	29	72	86	63	88	10
Shore D Härte nach 18tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C	59	59	59	59	58	58	58	15
σ_B nach 18tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [N/mm ²]	25	24	30	23	25	24	26	20
ϵ_B nach 18tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [%]	280	280	500	323	430	410	450	25
								30

Tabelle 5 (Fortsetzung)

	Beispiel 15	Beispiel 16	Beispiel 17	Beispiel 18	Beispiel 19	Beispiel 20	Beispiel 21	
Viskositätsabbau nach 18tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [%]	28	25	26	20	21	20	21	35
COOH nach 18tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [meq/kg]	80	52	70	64	56	49	51	40
Shore D Härte nach 18tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C	58	59	58	60	58	58	58	45
σ_B nach 18tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [N/mm ²]	23	21	22	26	24	26	25	50
ϵ_B nach 18tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [%]	320	180	382	500	422	487	485	55
								60

Tabelle 5 (Fortsetzung)

	Vergleichs- beispiel V1	Vergleichs- beispiel V2	Vergleichs- beispiel V3	Vergleichs- beispiel V4	Vergleichs- beispiel V5	Vergleichs- beispiel V6	Vergleichs- beispiel V7	
5								
	Viskositätsabbau nach 18tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [%]	33	27	—	—	30	30	28
10	COOH nach 18tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C	85 (pH 4)	82	—	—	83	82	88
15	Shore D Härte nach 18tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [meq/kg]	59	60	—	—	59	59	59
20	σ_B nach 18tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C	13	17	—	—	19	18	16
25	ϵ_B nach 18tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [N/mm ²]	7	30	—	—	31	34	18
30								

Tabelle 6

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7	
35								
40	Viskositätsabbau nach 7tägiger Wärmelagerung bei 150°C [%]	19	19	12	—	10	17	100 nach 1 Tag
	COOH nach 7tägiger Wärmelagerung bei 150°C [meq/kg]	47	42	33	—	13	30	*
45	Shore D Härte nach 7tägiger Wärmelagerung bei 150°C	60	60	61	—	61	38	*
50	σ_B nach 7tägiger Wärmelagerung bei 150°C [N/mm ²]	22	25	26	—	26	11	*
	ϵ_B nach 7tägiger Wärmelagerung bei 150°C [%]	256	390	431	—	13	350	*
55	* nach 1 Tag zerstört.							

Tabelle 6 (Fortsetzung)

	Beispiel 8	Beispiel 9	Beispiel 10	Beispiel 11	Beispiel 12	Beispiel 13	Beispiel 14	
Viskositätsabbau nach 7-tägiger Wärmelagerung bei 150°C [%]	100 nach 1 Tag	100 nach 1 Tag	19	27	17	8	19	5
COOH nach 7-tägiger Wärmelagerung bei 150°C [meq/kg]	*	*	54	53	—	31	—	10
Shore D Härte nach 7-tägiger Wärmelagerung bei 150°C	*	*	61	60	61	61	61	15
σ_B nach 7-tägiger Wärmelagerung bei 150°C [N/mm ²]	*	*	6	15	31	29	28	
ϵ_B nach 7-tägiger Wärmelagerung bei 150°C [%]	*	*	3	100	500	480	436	20
* nach 1 Tag zerstört.								25

Tabelle 6 (Fortsetzung)

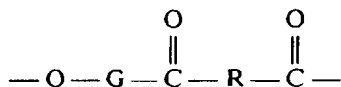
	Beispiel 15	Beispiel 16	Beispiel 17	Beispiel 18	Beispiel 19	Beispiel 20	Beispiel 21	
Viskositätsabbau nach 7-tägiger Wärmelagerung bei 150°C [%]	13	8	11	15	10	16	14	30
COOH nach 7-tägiger Wärmelagerung bei 150°C [meq/kg]	40	5	30	41	24	33	39	35
Shore D Härte nach 7-tägiger Wärmelagerung bei 150°C	60	61	61	61	61	60	60	40
σ_B nach 7-tägiger Wärmelagerung bei 150°C [N/mm ²]	27	28	28	27	26	25	26	
ϵ_B nach 7-tägiger Wärmelagerung bei 150°C [%]	440	463	474	500	384	353	425	45

Tabelle 6 (Fortsetzung)

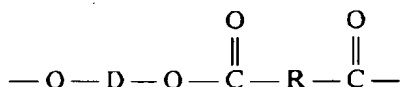
	Vergleichs- beispiel V1	Vergleichs- beispiel V2	Vergleichs- beispiel V3	Vergleichs- beispiel V4	Vergleichs- beispiel V5	Vergleichs- beispiel V6	Vergleichs- beispiel V7
5							
10	Viskositätsabbau nach 7tägiger Wärmelagerung bei 150°C [%]	100 nach 1 Tag	15	—	—	100	16
	COOH nach 7tägiger Wärmelagerung bei 150°C [meq/kg]	*	50	—	—	zerstört	61
15	Shore D Härte nach 7tägiger Wärmelagerung bei 150°C	*	59	—	—	zerstört	60
	σ_B nach 7tägiger Wärmelagerung bei 150°C [N/mm ²]	*	24	—	—	zerstört	24
20	ϵ_B nach 7tägiger Wärmelagerung bei 150°C [%]	*	50	—	—	zerstört	370
25	* nach 1 Tag zerstört.						

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen, enthaltend als wesentliche Komponenten
- A) 0,1 bis 99,9 Gew.-% eines thermoplastischen Polyester-Elastomeren,
- B) 0,1 bis 10 Gew.-% einer Oxazolin-Verbindung und
- C) 0 bis 50 Gew.-% faser- oder teilchenförmige Füllstoffe oder deren Mischungen.
2. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A) aufgebaut ist aus Einheiten



und



wobei

G einen zweiwertigen Rest, der nach der Entfernung der terminalen Hydroxylgruppen aus einem Poly(alkylenoxid)glykol verbleibt,

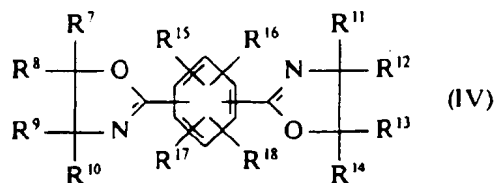
D einen zweiwertigen Rest, der nach Entfernung der terminalen Hydroxylgruppen aus einem zweiwertigen Diol verbleibt, und

R einen zweiwertigen Rest, der nach Entfernung der Carboxylgruppen aus einer Dicarbonsäure verbleibt, darstellen.

3. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A) 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Komponente A), Antioxidationsmittel enthält.

4. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente B) 2-Oxazoline eingesetzt werden.

5. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente B) Bisoxazoline der allgemeinen Formel IV



in der die Substituenten R⁷ bis R¹⁸ die folgende Bedeutung haben:

Wasserstoffatome, Alkyl-, Aryl-, Hydroxyalkyl-, Hydroxyaryl-, Alkoxyalkyl-, Alkoxyaryl-, Alkylester-, Arylester-, Acyloxyalkyl-, Acyloxyaryl-, Halogenalkyl-, Halogenaryl-, Nitroalkyl-, Nitroaryl-, Benzamidoalkyl-, Benzamidoaryl-, Hydroxyaminocarbonyl-, Perhaloalkyl-, Perhaloaryl-, Halogen-, Amino-, Vinyl- oder Mercaptogruppen, wobei die Alkylreste jeweils 1 bis 22 C-Atome aufweisen und die Arylreste 6 bis 14 C-Atome, eingesetzt werden.

6. Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die, die Komponente A) bildenden Monomeren, gegebenenfalls mit einem Antioxidationsmittel, bei Temperaturen von 200 bis 270°C mit der Komponente B) und gegebenenfalls mit der Komponente C) unter inniger Vermischung umsetzt.

7. Verwendung der thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern.

8. Fasern, Folien und Formkörper, erhältlich aus den thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 als wesentliche Komponente.

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)